EXTRAIT DU BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES. SÉRIE *A*: SCIENCES MATHÉMATIQUES
JUILLET 1911

Zur Theorie der Wärmeleitung in verdünnten Gasen und der dabei auftretenden Druckkräfte

von

M. Smoluchowski



CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1911

L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE A ÉTÉ FONDÉE EN 1873 PAR

S. M. L'EMPEREUR FRANÇOIS JOSEPH I.

PROTECTEUR DE L'ACADÉMIE:

S. A. I. L'ARCHIDUÇ FRANÇOIS FERDINAND D'AUTRICHE-ESTE.

VICE-PROTECTEUR: *Vacat.*

PRÉSIDENT: S. E. M. LE COMTE STANISLAS TARNOWSKI.

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL: M. BOLESLAS ULANOWSKI.

EXTRAIT DES STATUTS DE L'ACADÉMIE:

(§ 2). L'Académie est placée sous l'auguste patronage de Sa Majesté Impériale Royale Apostolique. Le Protecteur et le Vice-Protecteur sont nommés par S. M. l'Empereur.

(§ 4). L'Académie est divisée en trois classes:

a) Classe de Philologie,

b) Classe d'Histoire et de Philosophie,

c) Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles.

(§ 12). La langue officielle de l'Académie est la langue polonaise.

Depuis 1885, l'Académie publie le «Bulletin International» qui paraît tous les mois, sauf en août et septembre. Le Bulletin publié par les Classes de Philologie, d'Histoire et de Philosophie réunies, est consacré aux travaux de ces Classes. Le Bulletin publié par la Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles paraît en deux séries. La première est consacrée aux travaux sur les Mathématiques, l'Astronomie, la Physique, la Chimie, la Minéralogie, la Géologie etc. La seconde série contient les travaux se rapportant aux Sciences Biologiques.

Publié par l'Académie
sous la direction de M. **Ladislas Natanson,**
Secrétaire de la Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles.

13 września 1911.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Kraków, 1911. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem Józefa Filipowskiego.

EXTRAIT DU BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES. SÉRIE *A*: SCIENCES MATHÉMATIQUES
JUILLET 1911

Zur Theorie der Wärmeleitung in verdünnten Gasen und der dabei auftretenden Druckkräfte

von

M. Smoluchowski



CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1911

Uwagi teoretyczne o przewodnictwie cieplnem w gazach rozrzedzonych oraz o występujących w nich ciśnieniach. — Zur Theorie der Wärmeleitung in verdünnten Gasen und der dabei auftretenden Druckkräfte.

Mémoire

de M. **MARYAN SMOLUCHOWSKI** m. c.,

présenté dans la séance du 3 Juillet 1911.

Das auf Wärmeleitung in sehr verdünnten Gasen bezügliche experimentelle Material hat in jüngster Zeit durch die Arbeiten von Soddy und Berry[1]), sowie durch eine ausführliche Untersuchung von Knudsen[2]) eine erhebliche Bereicherung erfahren. Knudsen verknüpft seine schöne experimentelle Arbeit auch mit einer eingehenden theoretischen Diskussion, welche mir jedoch vielfache Mängel aufzuweisen scheint, und deshalb möchte ich mir erlauben, im Folgenden die Hauptpunkte der Theorie dieser Erscheinungen genauer zu präzisieren und gleichzeitig auch das Verhältnis dieser Arbeiten zu dem bisher Bekannten näher zu erörtern, ein Punkt, welchem Knudsen vielleicht zu wenig Beachtung geschenkt hat.

Experimentelles über den Temperatursprung.

Schon bei Gelegenheit einer anderen Untersuchung[3]) habe ich auf die experimentellen Arbeiten verwiesen, welche die Existenz des Temperatursprungs bei Wärmeleitung in Gasen erwiesen und dessen Größe bestimmt haben[4]). Die in jener Arbeit untersuchte

[1]) Soddy u. Berry, Proc. Roy. Soc., 83 **A**, p. 254, 1910; 84 **A**, p. 576, 1911.
[2]) Knudsen, Ann. d. Phys. **34** p. 593, 1911.
[3]) Smoluchowski, Bull. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie **A**, 1910, p. 129.
[4]) Smoluchowski, Ann. d. Phys. **64** p. 101, 1898; Sitzgsber. Wien. Akad.

auffallende Abnahme der Wärmeleitungsfähigkeit pulverförmiger Körper mit Verdünnung des im Pulver enthaltenen Gases bildet einen weiteren, ganz augenfälligen Beweis der Wirkung jener Erscheinung.

Des Zusammenhanges wegen wiederholen wir hier nur kurz die Hauptergebnisse: 1) daß der Wärmeleitungskoeffizient idealer Gase bis zu den größten Verdünnungen konstant bleibt, 2) daß aber an der Oberfläche fester Körper ein durch die Gleichung

(1) . . . $$\Delta\theta = -\gamma \frac{\partial \theta}{\partial n}$$

definierter Temperatursprung besteht, so daß z. B. im Falle planparalleler, in der Entfernung l befindlicher Platten, deren Temperaturen um einen Grad differieren, nur ein Wärmeübergang im Betrage von

(2) . . . $$Q = \frac{\varkappa}{l + 2\gamma}$$

stattfindet, und (3), daß die Größe γ, welche ich Temperatursprungkoeffizient genannt habe, dem Drucke umgekehrt proportional

$$\gamma = \frac{a}{p},$$

also proportional der mittleren Weglänge ist.

In der oben erwähnten Arbeit führt Knudsen nur eine Versuchsreihe mit Wasserstoff an (S. 636), welche sich auf höhere Drucke, bis zum Atmosphärendruck erstreckt, und in welcher wegen des geringen Durchmessers des wärmeabgebenden Drahtes der

108. p. 5, 1899; Phil. Mag. **46**, p. 192, 1898. Gehrcke, Ann. d. Phys. **2**, p. 102, 1900.

Nach Abschluß dieser Arbeit erhalte ich eine interessante Arbeit von P. Łasarew (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges., 1911) zugeschickt, in welcher der Verfasser mittels Einführung von dünnen Thermoelementen in den zwischen zwei ungleich temperierten Platten befindlichen Gasraum den von der Temperatursprung-Theorie geforderten Verlauf des Temperaturgradienten experimentell nachweist und auch für den Koeffizienten γ ganz ähnliche Werte erhält wie die von mir und von Gehrcke bestimmten. Einige auf die Interpretation der Versuche bezüglichen Bemerkungen erscheinen mir dagegen nicht ganz zutreffend, auch glaube ich, daß der Verfasser der Gas-Absorption an den Wänden eine zu große Bedeutung beimißt.

Einfluß der in Rede stehenden Erscheinungen noch viel ausgeprägter ist als in ähnlichen früheren Versuchen Schleiermachers.

Er stellt seine Versuche durch eine Formel von der Gestalt:

$$Q = Q_{\infty}\left[1 - e^{-\alpha p / Q_{\infty}}\right]$$

dar, welche jedoch in keinerlei Weise begründet ist und welche sich auch mit Ausnahme der großen Verdünnungen, wo die Wärmeabgabe Q dem Drucke p proportional ist, den Versuchen sehr schlecht anschließt. Es wäre wohl naheliegend gewesen, statt dessen die rationelle, von mir für den Fall koaxialer Zylinder aus Bedingung (1) abgeleitete Formel anzuwenden:

$$(3) \ldots \quad Q = \frac{\varkappa}{r\left[\log\frac{R}{r} + \frac{\alpha}{p}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r}\right)\right]},$$

deren Gültigkeit wenigstens für nicht allzugroße Verdünnungen erwiesen ist. Aus dem Verhältnis der Werte Q, die bei zwei verschiedenen Drucken beobachtet werden, kann α berechnet werden. So erhält man unter der Annahme: $\alpha = 105{\cdot}5$ (C. G. S.) die in der nachstehenden Tabelle in der zweiten Reihe angeführten Werte, während die erste Reihe die beobachteten, die dritte die nach Knudsen berechneten Werte des Verhältnisses $Q/p\ 10^6$ angibt.

Außerdem sind zur Orientierung die Gasdrucke (in Millim. Quecksilber) angeführt.

p (mm)		760	378	97	50	26	10	4·7	2·4	0·81	0·79	0·71	0·64
$\frac{Q}{p}\,10^6$	beob.	0·220	0·418	1·48	1·83	2·40	3·13	3·48	3·64	3·73	3·76	3·76	3·76
	ber. S.	0·220	0·424	0·75	1·85	2·45	3·12	3·44	3·61	3·74	3·74	3·74	3·74
	ber. K.	0·224	0·449	1·56	2·28	2·87	3·40	3·40	3·75	3·76	3·76	3·76	3·76

Für große Verdünnungen ist die Übereinstimmung beider Formeln fast vollkommen, bei mittleren Drucken schließt sich unsere Formel, im Gegensatz zur Knudsen'schen, den Beobachtungen ganz vortrefflich an, nur der Wert bei 97 mm fällt so vollständig heraus, daß man wohl vermuten darf, es sei da ein Ablese- oder Schreibfehler unterlaufen. Für den Temperatursprung-Koeffizienten γ erhält man einen Wert, der etwas kleiner ist, als der von mir

Einfluß der in Rede stehenden Erscheinungen noch viel ausgeprägter ist als in ähnlichen früheren Versuchen Schleiermachers.

Er stellt seine Versuche durch eine Formel von der Gestalt:

$$Q = Q_\infty [1 - e^{-\alpha p / Q_\infty}]$$

dar, welche jedoch in keinerlei Weise begründet ist und welche sich auch mit Ausnahme der großen Verdünnungen, wo die Wärmeabgabe Q dem Drucke p proportional ist, den Versuchen sehr schlecht anschließt. Es wäre wohl naheliegend gewesen, statt dessen die rationelle, von mir für den Fall koaxialer Zylinder aus Bedingung (1) abgeleitete Formel anzuwenden:

(3) . . . $$Q = \frac{\varkappa}{r\left[\log\frac{R}{r} + \frac{\alpha}{p}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r}\right)\right]},$$

deren Gültigkeit wenigstens für nicht allzugroße Verdünnungen erwiesen ist. Aus dem Verhältnis der Werte Q, die bei zwei verschiedenen Drucken beobachtet werden, kann α berechnet werden. So erhält man unter der Annahme: $\alpha = 105{\cdot}5$ (C. G. S.) die in der nachstehenden Tabelle in der zweiten Reihe angeführten Werte, während die erste Reihe die beobachteten, die dritte die nach Knudsen berechneten Werte des Verhältnisses $Q/p\ 10^6$ angibt.

Außerdem sind zur Orientierung die Gasdrucke (in Millim. Quecksilber) angeführt.

p (mm)	760	378	97	50	26	10	4·7	2·4	0·81	0·79	0·71	0·64
$\frac{Q}{p}\,10^6$ beob.	0·220	0·418	1·48	1·83	2·40	3·13	3·48	3·64	3·73	3·76	3·76	3·76
$\frac{Q}{p}\,10^6$ ber. *S.*	0·220	0·424	0·75	1·85	2·45	3·12	3·44	3·61	3·74	3·74	3·74	3·74
$\frac{Q}{p}\,10^6$ ber. *K.*	0·224	0·449	1·56	2·28	2·87	3·40	3·40	3·75	3·76	3·76	3·76	3·76

Für große Verdünnungen ist die Übereinstimmung beider Formeln fast vollkommen, bei mittleren Drucken schließt sich unsere Formel, im Gegensatz zur Knudsen'schen, den Beobachtungen ganz vortrefflich an, nur der Wert bei 97 mm fällt so vollständig heraus, daß man wohl vermuten darf, es sei da ein Ablese- oder Schreibfehler unterlaufen. Für den Temperatursprung-Koeffizienten γ erhält man einen Wert, der etwas kleiner ist, als der von mir

für Glas gefundene, aber fast identisch mit der von Gehrcke für Silber erhaltenen Zahl, nämlich

$$\gamma = 0\cdot000104 \left(\frac{760}{p}\right) \text{ cm.}$$

Ich bin nicht etwa der Ansicht, daß die obige Temperatursprungformel für den Fall zylindrischer Flächen streng richtig ist, insbesondere was den Grenzfall großer Verdünnungen anbelangt; aber wenn es sich um einen so großen Druckbereich handelt, wird es nicht leicht sein, eine bessere zu finden. Es zeigt sich eben hier wie auch in anderen Fällen, daß die Temperatursprungformeln auch weit außerhalb ihres ursprünglichen Ableitungsbereiches angenähert anwendbar bleiben, wogegen Knudsen's empirische Formel vollständig verfehlt ist.

Theorie des Temperatursprunges.

Was nun die Theorie dieser Erscheinungen anbelangt, so habe ich dieselbe in zweifacher Form entwickelt, einmal [1]) auf Grund der „alten“, auf die Voraussetzung von Kugel Molekülen und den Begriff der mittleren Weglänge basierten Methode, das andere Mal [2]) auf Grund der exakten, von Maxwell eingeführten Berechnungsweise, welche die Gültigkeit des Maxwell'schen Kraftgesetzes voraussetzt.

Es ergab sich, daß der Temperatursprung nicht nur von der Modifizierung der Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle herrührt, welche durch Anwesenheit der festen Wand hervorgerufen ist, sondern insbesondere davon, daß zwischen Wand und den darauf prallenden Molekülen nur ein unvollkommener Wärmeausgleich stattfindet.

Dieser letztere Umstand, welcher beim Wasserstoff besonders ins Gewicht fällt, wurde (in der ersten Arbeit) mittels der Annahme (A) in die Rechnung eingeführt, daß die Temperatur der von der Wand ausgesendeten Moleküle ϑ der Formel genüge:

(4) . . . $$\vartheta - \theta_0 = \beta\,(\theta_M - \theta_0),$$

[1]) Sitzgsber. Wien. Ak. **107**, 304, 1898.

[2]) Sitzgsber. Wien. Ak. **108**, 19, 1899. Darin ist S. 20 ein Druckfehler zu verbessern, indem die Worte „reflektierend“ und „zerstreuend“ zu vertauschen sind

wo θ_0 die Temperatur der Wand, θ_M die mittlere Temperatur der an die Wand prallenden Moleküle bezeichnet. Wird dieselbe in der Form geschrieben:

$$\theta_M - \vartheta = (1 - \beta)(\theta_M - \theta_0),$$

oder bei Einführung des mittleren Geschwindigkeitsquadrates

$$c_1^2 - c_2^2 = a\,(c_1^2 - c_2'^2),$$

so sieht man, daß sie mit der jetzt von Knudsen zur Grundlage seiner Berechnungen gemachten Annahme identisch ist und daß $1 - \beta = a$ die jetzt von Knudsen „Akkommodationskoeffizient" genannte Größe bedeutet. Statt dessen scheint mir allerdings die Bezeichnung Ausgleichskoeffizient zutreffender.

Bei der zweiten Berechnungsmethode habe ich dagegen jenen Umstand in analoger Weise berücksichtigt, wie Maxwell dies bei Berechnung der Gleitungserscheinungen tat[1]); nämlich mittels der Annahme (B): daß der Bruchteil f der Wand vollständig „absorbierend und zerstreuend", der Bruchteil $(1 - f)$ vollständig reflektierend wirke. Die vom ersteren ausgesandten Moleküle besitzen normale Geschwindigkeitsverteilung, entsprechend der Wandtemperatur, die „reflektierten" Moleküle ändern durch das Anprallen weder ihre Temperatur noch Geschwindigkeitsverteilung. Auf die hieraus entwickelte Formel

$$(5) \quad \ldots \qquad \gamma = \frac{2 - f}{f}\,\frac{15}{16}\,\frac{\sqrt{2\pi}\,\mu}{\sqrt{p\varrho}}$$

werden wir noch zurückkommen und werden auch die Berechtigung der Annahmen (A) und (B) noch eingehender diskutieren.

Beide Berechnungsmethoden ergaben formell analoge, aber quantitativ verschiedene Resultate; auf den Unterschied der Zahlenkoeffizienten und die Vergleichung derselben mit den experimentell ermittelten Werten ging ich nicht näher ein, angesichts der Mängel, welche sämtlichen bisherigen gastheoretischen Untersuchungen über Wärmeleitung anhaften: einerseits der inneren Widersprüche der „alten" Methode, andererseits der allzu speziellen und

[1]) J. Cl. Maxwell. Phil. Trans. 170. p. 231, 1879. Siehe auch Smoluchowski, Bull. Ac. Cracovie, A, 1910, p. 297.

in der Natur wohl nicht erfüllten Voraussetzung des Maxwell'schen Kraftgesetzes.

Wärmeübertragung zwischen parallelen Platten bei großen Verdünnungen.

Die Theorie wird dagegen wesentlich vereinfacht, wenn das Gas so verdünnt ist, daß die mittlere Weglänge groß ist im Vergleich zu den Dimensionen des Gasraumes. Denn in diesem Falle kann man von den gegenseitigen Zusammenstößen der Moleküle untereinander und von der sonst durch das Temperaturgefälle erzeugten Modifikation des Maxwell'schen Geschwindigkeitsgesetzes auch ganz absehen, was offenbar zeigt, daß die Resultate in diesem Grenzfalle von der speziellen Annahme eines Molekularkraftgesetzes unabhängig werden.

In der ersten jener Arbeiten [1]) hatte ich schon darauf aufmerksam gemacht, daß dann die vom Gase übertragene Wärmemenge dem Druck proportional [2]) und von dem Plattenabstand unabhängig sein muß, und habe die Größenordnung derselben mittels einer genäherten Überschlagsrechnung (ohne Berücksichtigung des Maxwell'schen Geschwindigkeits-Verteilungsgesetzes) bestimmt, und zwar zu

$$(6) \ldots \qquad Q = \frac{a}{2-a} \frac{\varrho s c}{6},$$

wo ϱ die Gasdichte, s die spezifische Wärme bei konstantem Volum, c die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat bezeichnet.

Eine genauere Berechnung [3]) erfordert die Einführung des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes, was den etwas größeren Wert

$$(7) \ldots \qquad Q = \frac{a}{2-a} \frac{\varrho c s}{\sqrt{6\pi}}$$

ergibt (Siehe Knudsen's Ausdruck für E_A S. 604).

[1]) Sitzgsber. Wien. Ak., **107**, p. 327, 1898.

[2]) Gelegentliche Bestätigung in einigen Versuchen von mir (Ann. d. Phys. **64**, p. 126, 1898 und Bull. Ac. Crac. A, 1910, p. 152) und von Brush, Phil. Mag., **45**, p. 31, 1898.

[3]) Siehe Smoluchowski, Bull. Ac. Cracovie, A, p. 308, 1910; Phil. Mag. **21**, p. 11, 1911.

Dabei ist jedoch in üblicher Weise (siehe z. B. Boltzmann's Gastheorie I. S. 86) nur das Hindurchdiffundieren der „wärmeren" und der „kälteren" Moleküle berücksichtigt, nicht aber der Zusammenhang der Temperatur mit der Geschwindigkeit derselben. Dies ist allerdings ein Mangel, aber soweit mehratomige Gase in Betracht kommen, läßt er sich nicht beheben, solange wir nicht wissen, inwieweit an der Wärmeleitung nur die lebendige Kraft der Progressivbewegung oder auch die intramolekulare Energie Anteil nimmt.

Handelt es sich um einatomige Moleküle, so ist dieser Übelstand allerdings leicht zu beseitigen, da dann der gesammte Wärmeinhalt auf bloß progressiver Bewegung beruht, und man erhält dann mittels geringer Abänderung der früheren Berechnung den von Knudsen angegebenen Wert. (2) und (8) a. a. O.,

$$(8) \ldots \qquad Q = \frac{a}{2-a} \, \frac{4}{3} \, \frac{\varrho c s}{\sqrt{6\pi}}.$$

Dieser Ausdruck ist aber implizite als Grenzfall für ein großes γ/l schon in der von mir berechneten Formel (5) und (2) enthalten, wovon man sich sofort durch Substituierung der Maxwell'schen Relation:

$$\varkappa = \tfrac{5}{2} s\mu = \tfrac{15}{4} R\mu$$

überzeugt, nur daß der Koeffizient

$$\frac{f}{2-f} \text{ durch } \frac{a}{2-a}$$

ersetzt ist. Man könnte von vornherein Bedenken hegen, ob es erlaubt ist, jene Formeln auf große Verdünnungen auszudehnen, da der Begriff des Temperatursprunges für den Fall eingeführt wurde, daß die mittlere Weglänge klein ist im Verhältnis zu den Gefäßdimensionen. Doch bemerken wir, daß Maxwell's Theorie überhaupt den Begriff der mittleren Weglänge nicht anerkennt, und daß die Voraussetzungen jener Berechnungsweise, welche bei höherem Druck nur angenähert gelten mögen, bei großen Verdünnungen im Falle planparalleler Platten strenge zutreffen. Im Falle anders gestalteter Oberflächen wird dagegen die räumliche Geschwindigkeitsverteilung modifiziert und jene Ableitung verliert ihre genaue Gültigkeit.

Was nun mehratomige Gase anbelangt, so berechnet Knudsen die übertragene Wärme so (S. 603—607), daß er für den Teil der spezifischen Wärme, welcher der Progressivbewegung der Moleküle entspricht, die Formel (8) und für den Rest die Formel (7) annimmt. Das ist eine willkürliche und, wie mir scheint, durchaus unwahrscheinliche Annahme, denn sie involviert die Voraussetzungen: *a)* daß die beiden Energiearten einander gar nicht beeinflussen, während im allgemeinen doch ein teilweiser Ausgleich stattfindet, also schnellere Moleküle in Mittel auch etwas größere intramolekulare Energie besitzen dürften; *b)* daß die Ausgleichskoeffizienten für beide Energiearten gleich sind, während sie gewiß für die zweite kleiner sein dürften als für die erstere. Knudsen glaubt die in dieser Weise errechnete Formel experimentell erwiesen zu haben, doch werde ich zeigen, daß dies auf einem Irrtum beruht.

Annahme über unvollständigen Wärme-Ausgleich.

Untersuchen wir nun näher die beiden auf den Wärmeausgleich bezüglichen Alternativ-Annahmen (A) und (B). Auf den ersten Blick scheint es, als ob dieselben gleichwertig wären, da beide für den Fall unvollkommenen Wärmeausgleichs den Wert

$$\varepsilon_{11} = \frac{a}{2-a}\varepsilon = \frac{f}{2-f}\varepsilon$$

(nach Knudsen's Bezeichnungsweise) ergeben, wenn ε die im Falle vollkommenen Wärmeausgleichs übertragene Wärmemenge bezeichnet, und tatsächlich läßt sich leicht zeigen, daß auch unter der Annahme (B) das mittlere Geschwindigkeitsquadrat der von der Wand ausgesandten Moleküle die für die Annahme A charakteristische Gleichung erfüllt. Aber in Wirklichkeit besteht ein erheblicher Unterschied, der sich in folgender Weise präzisieren läßt:

Annahme (A): Die von der Wand ausgesendeten Moleküle besitzen normale Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung, mit gleicher Bewegungswahrscheinlichkeit nach allen Richtungen des Raumes, selbst wenn dies bei den aufprallenden nicht der Fall ist. Dabei gilt aber auf jeden Fall für die mittleren Geschwindigkeitsquadrate der aufprallenden Moleküle $\overline{c_1^2}$ und der ausgesendeten $\overline{c_2^2}$ die Gleichung

(9) . . . $$\overline{c_1^2} - \overline{c_2^2} = a\,(\overline{c_1^2} - c_0^2).$$

wo $c_2'^2$ das der Wandtemperatur entsprechende Geschwindigkeitsquadrat bezeichnet. Dabei sind die Mittelwerte in der Bedeutung von Durchschnittswerten über die pro Zeiteinheit einfallenden oder ausgesendeten Moleküle zu verstehen.

Annahme (B): Die ausgesendeten Moleküle bestehen aus zwei voneinander unabhängigen Gruppen, von denen nur die eine dem Bruchteil f der Wand entsprechende das normale Verteilungsgesetz mit einer der Wandtemperatur entsprechenden mittleren Geschwindigkeit befolgt, während die andere vom Bruchteil $1-f$ der Wand reflektierte dieselben Geschwindigkeiten besitzt, wie dies bei den einfallenden Molekülen der Fall war. Dann ist also der Wert c_2^2 ein Mittel aus den zwei für diese Gruppen geltenden Zahlen, was infolge der Konstanz des Produktes nc wiederum die Gleichung (9), aber mit Ersetzung von a durch f ergibt. Nur besteht der Unterschied, daß nun die Geschwindigkeit der ausgesendeten Moleküle in verschiedenen Richtungen verschieden sein kann, nämlich dann, wenn dies bei den einfallenden der Fall ist.

Die Annahme (B) besitzt den Vorzug, daß sie den Vorgang auf einen einfachen und anschaulichen Mechanismus zurückführt, indem die Wand gleichsam mit einem aus spiegelnden Streifen bestehenden Gitter identifiziert wird. aber (A) erscheint insofern besser begründet, als Warburg's Versuche über Gleitung von Wasserstoff und Knudsen's Versuche über Transpiration einen der Einheit nahen Wert von f wahrscheinlich machen, während schon meine früheren Versuche über Wärmeleitung sich nur durch einen kleinen Wert von f für Wasserstoff erklären lassen. Man müßte somit verschiedene Werte von f für mechanische und thermische Vorgänge einführen, dürfte also (B) nicht als Beschreibung des wirklichen Vorganges, sondern höchstens als Hilfsmittel zur einfachen mathematischen Formulierung der gewiß sehr komplizierten Vorgänge an festen Oberflächen auffassen.

Deshalb erscheint mir auch Knudsens Bezeichnungsweise der thermisch vollkommen ausgleichenden Körper (mit $f=1$) als „rauhe" Körper bedenklich, da sie eine Verwechslung mit mechanischer Rauhheit nahelegt. Diese zwei Größen sind gewiß einigermaßen verwandt, aber durchaus nicht identisch.

Auch die Annahme A läßt sich einigermaßen anschaulich machen: Die Einführung des Koeffizienten a hat dieselbe Wirkung, wie wenn die festen Wände mit einer dünnen, schlecht leitenden

Schicht, bedeckt wären. Denn die der Oberfläche derselben zugeführte Wärme

$$\frac{4}{3}\frac{n_1 c_1^3}{\sqrt{6\pi}}$$

müßte gleich sein der Summe der abgegebenen

$$\frac{4}{3}\frac{n_2 c_2^3}{\sqrt{6\pi}}$$

und der durch die Schicht hindurchgeleiteten:

$$\alpha\,(c_2^2 - c_2'^2),$$

(wo α ein Proportionalitätsfaktor ist) was wieder eine Gleichung der Form (9) ergibt. Dies Bild hat aber wohl keine reelle Bedeutung; die Konstanz des Wertes α würde erfordern, daß die Leitfähigkeit jener Schichte proportional dem Wert nc, also proportional der Gasdichte variiert.

Die praktischen Folgerungen aus den beiden obigen Annahmen sind, wie gesagt, im Falle planparalleler Platten gleichwertig, aber wir bemerken, daß in gewissen anderen Fällen (A) und (B) zu verschiedenen Resultaten führen, und diese können zur Entscheidung dienen.

Entscheidung zwischen (A) und (B) auf Grund des Wärmeüberganges zwischen Zylinderflächen.

Unter der Annahme (B) ist es leicht, ohne Rechnung einzusehen, daß die von einem Zylinder an einen äußeren koaxialen Hohlzylinder übertragene Wärmemenge von dem Radius des letzteren ganz unabhängig sein muß, wie wenn es sich um Strahlung handeln würde. Dieselbe wird daher auch durch den Wert ε_{11}, [Formel (8)], bestimmt sein, da man im Falle verschwindend kleiner Schichtdicke auf den Fall ebener Platten zurückkommen muß

Wird dagegen Annahme (A) zur Grundlage gewählt, so gestaltet sich die Rechnung folgendermaßen:

Es seien θ_1' und θ_2' die Temperaturen des äußeren und des inneren Zylinders, θ_1 und θ_2 die Temperaturen (oder mittleren Geschwindigkeitsquadrate) der von der Oberfläche des äußeren resp. des inneren Zylinders ausgesendeten Moleküle.

Dann stammen alle auf den inneren Zylinder aufprallenden Moleküle von der Oberfläche des äußeren, besitzen also die Temperatur θ_1 und Gleichung (9) ergibt:

$$(10)\ \ldots \qquad \theta_1 - \theta_2 = a\,(\theta_1 - \theta_2').$$

Dagegen setzen sich die auf die Oberfläche des äußeren Zylinders auffallenden Moleküle aus solchen zusammen, welche vom inneren Zylinder ausgestrahlt werden, und teilweise auch aus solchen, welche von anderen Teilen des äußeren Zylinders herrühren. Ihre mittlere Temperatur θ_2'', welche man infolge der Gültigkeit des Kosinusgesetzes für die Molekularstrahlung und der Konstanz der Stoßzahl [1]) leicht erhält:

$$(11)\ \ldots \qquad \theta_2'' = \frac{1}{\pi}\int \theta \cos\varphi \, d\omega$$

$$(12)\ \ldots \qquad = \frac{r}{R}\,\theta_2 + \left(1 - \frac{r}{R}\right)\theta_1$$

genügt der Grundgleichung:

$$(13)\ \ldots \qquad \theta_2'' - \theta_1 = a\,(\theta_2'' - \theta_1').$$

Aus diesen drei Gleichungen folgt:

$$\theta_2 - \theta_1 = \frac{a\,(\theta_2' - \theta_1')}{1 + \frac{r}{R}(1 - a)},$$

und die von der Oberflächeneinheit des inneren Zylinders zum äußeren pro Temperaturgrad übergeführte Wärmemenge ergibt sich schließlich zu

$$(14)\ \ldots \qquad \varepsilon_{rR} = \frac{4}{3}\,\frac{\varrho c s}{\sqrt{6\pi}}\,\frac{a}{1 + \frac{r}{R}(1 - a)}.$$

Wird hierin R beinahe gleich r gesetzt, so erhält man tatsächlich den für parallele Platten abgeleiteten Wert (8); für $R = \infty$

[1]) Siehe: J. Cl. Maxwell, Scientific Papers II. p. 705; M. Knudsen, Ann. d. Phys. **28**, p. 105, 1909; M. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **33**, p. 1563, 1910. Das Kosinusgesetz gilt sicher nur annähernd, daher sind auch alle diese Rechnungen nur gültig, insofern der Koeffizient f (für mechanische Vorgänge) gleich Eins gesetzt werden kann.

dagegen gibt dies die von einem Zylinder im freien Raum abgegebene Wärme, falls der Durchmesser des ersteren klein ist im Verhältnis zur mittleren Weglänge. Ebenso läßt sich in Übereinstimmung mit Knudsen leicht zeigen, daß allgemein Körper von beliebiger Gestalt, aber nur insofern ihre Oberfläche überall konvex ist, und falls sie klein sind im Verhältnis zur Weglänge, eine Wärmemenge

(15) . . . $$\varepsilon_{1\infty} = a\varepsilon = \tfrac{4}{3}\,\frac{a\varrho c s}{\sqrt{6\pi}}$$

pro Oberflächeneinheit abgeben müssen.

Allgemein sieht man, daß im Falle unvollkommenen Wärmeausgleichs die von einem gegebenen Zylinder abgegebene Wärme mit wachsendem Durchmesser des umgebenden Gefäßes zunehmen muß. Dies ist tatsächlich in einem Versuche von Knudsen beobachtet worden (a. a. O., S. 615–621) und auch schon in meinen alten Versuchen vom Jahre 1897 finden sich einige Zahlen, welche dies erweisen[1]).

Diese Versuche scheinen also tatsächlich eine Entscheidung für die Hypothese (B) und gegen die Annahme (A) zu liefern, ein recht bemerkenswertes Resultat, dessen Erhärtung durch weitere Versuche gewiß wünschenswert ist.

Kritik der Knudsen'schen Theorie.

In quantitativer Beziehung ist unsere Formel, welche in Knudsen's Bezeichnungsweise

$$\varepsilon_{rR} = \frac{a}{1 + \frac{r}{R}(1-a)}\,\varepsilon$$

zu schreiben ist, von der von letzterem abgeleiteten Formel (11) S. 613 a. a. O. ganz verschieden. Daß aber unsere Formel richtig ist, beweist man leicht auch mittels einer indirekten, aber noch einfacheren Ableitung derselben:

[1]) Ann. d. Phys. **64**, S. 125 und 126, 1898. Vergl. z. B. Wasserstoff bei 0·0139 und 0·0137 mm Druck. Nebstbei bemerkt, ergibt auch Formel (3) ein analoges, obwohl quantitativ verschiedenes Resultat, doch ist dieselbe für so niedrige Drucke nicht mehr genau gültig.

Offenbar muß nämlich der innere Zylinder soviel Wä me verlieren, wie der äußere gewinnt, daher muß die Relation bestehen:

$$2\pi r(\theta_1 - \theta_2) = 2\pi R(\theta_1 - \theta_2''),$$

welche zusammen mit den Gleichungen (10) und (12) ebenfalls (13) ergibt.

Knudsen's Berechnungsweise ist mir nicht recht verständlich, die dabei verwendete Art der Zerlegung in einzelne Molekülkategorien, auf welche die Gleichung (9) einzeln angewendet wird, setzt unter anderem stillschweigend voraus, daß die Moleküle nicht aus einer Kategorie in die andere übergehen können, was offenbar unrichtig ist.

Der Unterschied ist recht erheblich, denn wird unsere Formel behufs Berechnung der Koeffizienten a und ε auf die zwei Versuche Knudsen's mit verschiedenem R angewendet, so ergibt sich der Ausgleichs-Koeffizient für Wasserstoff an Glas zu $a = 0{\cdot}32$, während Knudsen den Wert 0·26 berechnet, und für die Wärmeübertragung zwischen vollkommen ausgleichenden Platten ($a = 1$) folgt für Wasserstoff $\varepsilon = 8{\cdot}85$ im Gegensatz zu Knudsen's Wert 11·1, welchen er als Bestätigung der von ihm abgeleiteten theoretischen Formel (4) S. 606 a. a. O. ansieht.

Der durch unsere Berechnung gelieferte Wert von ε würde beweisen, daß fast ausschießlich die translatorische kinetische Energie in Betracht kommt und die intramolekulare ohne Einfluß ist. Als Begründung eines solchen Schlusses ist jener Versuch wohl kaum ausreichend, aber jedenfalls sehen wir, daß von einer Bestätigung der Knudsen'schen Theorie keine Rede sein kann. Die Versuche mit dem Wollaston-Draht geben auch nach Knudsen keinen Beweis, da die Oberfläche desselben nicht genau bestimmt werden konnte, und man muß auch hinzufügen: da der Wert von a, der für jede Oberfläche individuell verschieden sein kann, erst zu bestimmen wäre.

Somit verlieren natürlich auch die im Abschnitt 9, S. 644—650 abgeleiteten absoluten Werte der Ausgleichs-Koeffizienten verschiedenartiger Oberflächen [1]) und Gase ihre Berechtigung und ebenso

[1]) Die Tatsache, daß der Ausgleich an einer blanken Platinfläche viel unvollkommener ist, als an einer mit Platinschwarz bedeckten, bleibt natürlich bestehen. Die individuellen Verschiedenheiten verschiedener Flächen gehen schon

die auf Wärmeleitung bei höherem Gasdruck bezüglichen Überlegungen (Abschnitt 10). Letztere sind auch abgesehen hievon durchaus fehlerhaft und irreführend, denn sie verdunkeln gerade den für Wärmeleitung bei höherem Druck wesentlichen Umstand: daß hiebei das normale Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz eine Modifikation erleidet und daß diese bei dem Leitungsvorgange wesentlich beteiligt ist.

Die Formel (14) a. a. O. ist somit nicht einmal als rationelle Annäherungsformel anzuerkennen, umsomehr da sie die ebenfalls unrichtige Formel von O. E. Meyer für den Zähigkeitskoeffizienten zur Grundlage hat. Die Haltlosigkeit dieser ganzen Überlegungen Knudsen's ersieht man schon daraus, daß in denselben von der Art der Wechselwirkung der Moleküle gar nicht die Rede ist, da überhaupt die Zusammenstöße nicht in Betracht kommen, während bekanntlich die Wärmeleitung hievon wesentlich abhängt; dasselbe gilt auch von dem bezüglich des Temperatursprungs Gesagten.

Es handelt sich hier überall um denselben, leider allerdings durch O. E. Meyer's Buch weit verbreiteten Fehler, auf welchen ich schon bei Gelegenheit anderer Arbeiten Knudsen's [1]) hingewiesen habe.

Wärmeübertragung durch mehratomige Gase.

Wir sehen somit, daß die von Knudsen betreffs der Anteilnahme der intramolekularen Energie eingeführte Hypothese nicht nur ganz willkürlich ist, sondern daß seine eigenen Versuche bei richtiger Berechnung dagegen sprechen. Die Frage nach der Beteiligung der beiden Energiearten tritt ja auch bei gewöhnlicher Wärmeleitung auf, ist aber bisher ganz unaufgeklärt. Bekanntlich hat Boltzmann auf Grund der empirischen Relativwerte der Wärmeleitung verschiedener Gase bemerkt, daß dabei außer dem Bruchteil der spezifischen Wärme, welcher der translatorischen Energie entspricht, im Betrage von: $\frac{3}{2}(k-1)\,c_v$, nur noch $\frac{3}{13}$ der intra-

aus meinen Versuchen mit Glas, Nickel, Gold hervor. Fraglich bleibt dabei, inwieweit die chemische Substanz oder zufällige Verschiedenheiten der Oberflächenbeschaffenheit maßgebend waren.

[1]) Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie, A, 1910, p. 295. Ann. d. Phys. 63, p. 1559, 1910.

molekularen Energie mitzuwirken scheinen. Dagegen vertritt O. E. Meyer in der zweiten Auflage seiner Gastheorie, § 105, die Ansicht, daß beide Energiearten einander proportional sein müssen und daher auch hier in gleicher Weise mitwirken müssen. Abgesehen von der mangelhaften experimentellen Bestätigung ist aber die Begründung dieser Ansicht durch O. E. Meyer nicht stichhaltig, da das Maxwell'sche Gesetz der gleichmäßigen Energieverteilung auf alle Freiheitsgrade und analoge Überlegungen von Clausius sich nur auf ein im thermodynamischen Gleichgewicht befindliches Gas beziehen.

Anderseits kann man offenbar Boltzmann's Bemerkung, welche auf Grund der wenigen damals bekannten und noch recht mangelhaften Bestimmungen des Leitvermögens basiert war, nicht als ein allgemeines Gesetz auffassen. Spätere Bestimmungen, z. B. für Argon, stimmen auch gar nicht mit jener Regel. Ebensowenig ist aber auch Knudsen's Regel, wonach der Bruchteil $\frac{c_p + c_v}{c_p - c_v}$ maßgebend wäre, theoretisch oder experimentell begründet.

Es scheint mir, daß es überhaupt in dieser Beziehung keine solche allgemeine Regel geben kann, welche jene Größen als Funktionen von c_p und c_v bestimmen ließe. Denn stellen wir uns z. B. nach Boltzmann's Theorie zweiatomige Moleküle als Rotationsellipsoide vor, so ist der Wert $k = 1{\cdot}4$ von dem Achsenverhältnis der letzteren unabhängig, während die Ausgleichungs-Geschwindigkeit der rotatorischen und translatorischen Energie solcher Moleküle offenbar von dem Achsenverhältnis abhängen muß, und zwar voraussichtlich desto kleiner sein wird, je mehr die Ellipsoide sich der Kugelgestalt nähern.

Es dürfte somit bei der Wärmeleitung außer den beiden spezifischen Wärmen noch eine spezielle, vom Molekülbau abhängige Konstante (Relaxationszeit) ins Spiel kommen, über welche einstweilen nichts bekannt ist.

Dieselben Schwierigkeiten treten bei den Erscheinungen des Temperatursprunges und der Wärmeübertragung durch stark verdünnte Gase auf. Es ist nach Analogie des eben Besprochenen sehr wahrscheinlich, daß der Ausgleichs-Koeffizient für die intramolekulare Energie geringer ist, als für die Energie der Progressiv-Bewegung. Außerdem wissen wir aber nicht, ob die schnelleren Moleküle auch größere intramolekulare Energie besitzen, oder ob

letztere ganz unabhängig von der translatorischen Energie verteilt ist, ob also für dieselbe die zur Formel (7) oder (8) führende Rechnung gilt.

Wahrscheinlich dürfte die Wahrheit in der Mitte liegen, so daß tatsächlich für mehratomige Gase an Stelle von (7) eine Formel mit drei unbekannten Konstanten a_1, a_2, β (wobei $0 < \beta < \frac{1}{2}$) zu setzen wäre:

$$(16) \qquad \varepsilon_{11} = \frac{\varrho c s}{\sqrt{6\pi}}\left[2(k-1)\frac{a_1}{2-a_1} + (1+\beta)\frac{5-3k}{3}\frac{a_1}{2-a_2}\right].$$

Wenn $\beta = 0$ wäre, was vielleicht angenähert zutrifft, ließen sich die Werte der Ausgleichs-Koeffizienten a_1, a_2 durch Versuche über Wärmeübertragung zwischen koaxialen Zylindern einzeln bestimmen, da dann anstatt (14) eine Formel von der Gestalt:

$$(17) \quad \varepsilon_{rR} = \frac{\varrho c s}{\sqrt{6\pi}}\left[2(k-1)\frac{a_1}{1+\frac{r}{R}(1-a_1)} + \frac{5-3k}{3}\frac{a_2}{1+\frac{r}{R}(1-a_2)}\right]$$

gelten würde, welche durch Veränderung von R die separate Berechnung derselben ermöglicht [1]).

Alle diese Komplikationen fallen bei den einatomigen Gasen fort, für diese sind die Formeln (8) und (14) streng gültig und daher kann man sich von einer Untersuchung derselben am ehesten eine Aufklärung über die Erscheinung des Wärme-Ausgleichs versprechen. Von vornherein kann man aus rein mechanischen Gründen [2]) einen desto unvollkommeneren Ausgleich der kinetischen Energie erwarten, je größer der Unterschied der Massen der zusammentreffenden Moleküle ist, womit der geringe Wert a für Wasserstoff und die relativen Werte (nach Soddy und Berry a. a. O.) für Helium, Neon und Argon übereinstimmen. Theoretische Spekulationen über diese Erscheinung werden allerdings dadurch erschwert, daß wir nicht wissen, inwieweit dabei auch absorbierte Gasschichten, Oxydschichten etc. wirksam sein mögen.

[1]) Ähnliche Umstände kommen auch beim Temperatursprung in Betracht und können da auch eine scheinbare Abhängigkeit von der Schichtdicke und vom Gasdruck für mehratomige Gase bedingen.

[2]) Siehe Smoluchowski, Sitzgsber. Wien. Ak., **107**, p. 323, 1898.

Temperaturabhängigkeit des Ausgleichs-Koeffizienten.

Eine wichtige Frage ist die nach dem Einfluß der Temperatur auf den Ausgleichs Koeffizienten. Von vorneherein läßt sich hierüber nichts aussagen, solange man keine nähere Kenntnis vom Mechanismus des Ausgleichsvorganges besitzt. Aus den Versuchen Knudsen's a. a. O., S. 621—635, würde folgen, daß jener Koeffizient von der Temperatur der festen Wand unabhängig ist, aber mit Abnahme der Temperatur, d. i. der Geschwindigkeit der auffallenden Moleküle etwas größer wird.

Dann wäre also der Koeffizient a nur ein Mittelwert über die verschiedenen nach Maxwell's Gesetz verteilten Geschwindigkeiten der einfallenden Moleküle. Überhaupt läßt sich die Form der Gleichung (9) zwar für eine gewisse Geschwindigkeit v_2 der einfallenden Moleküle mit der Annahme, daß a eine Funktion von v_2 sei, vereinigen, aber dann kann für die Mittelwerte eine Gleichung von jener Form überhaupt nicht streng richtig sein, und müßte sich bei formeller Aufrechterhaltung derselben der Koeffizient a als auch von der Temperatur der festen Wand abhängig herausstellen. Einstweilen sind wohl Knudsen's und Soddy's und Berry's Beobachtungen noch nicht genügend, um über diese Temperaturabhängigkeit, welche die Berechnungen für größere Temperatur-Differenzen erheblich komplizieren würde, endgültig zu entscheiden.

Revision der Theorie des »absoluten Manometers«.

Endlich möchte ich bemerken, daß der Ausgleichs-Koeffizient auch bei Berechnung der durch Temperaturunterschiede in verdünnten Gasen hervorgerufenen Druckkräfte, also insbesondere in der Theorie des Knudsen'schen absoluten Manometers[1]) berücksichtigt werden muß.

Legt man dieser Erscheinung die Annahme (B) zu Grunde, so erhält man, wie ich unlängst gezeigt habe[2]), auch im Falle un-

[1]) M. Knudsen, Ann. d. Phys., **32**, p. 809, 1910.

[2]) M. Smoluchowski, Ann. d. Phys., **34**, p. 182, 1911. Knudsen's Erwiderung, Ann. d. Phys., **34**, p. 823, 1911, zeigt, daß er meine Bemerkung mißverstanden hat. Das weiß ich wohl, daß die bewegliche Platte und die dieselbe außen umgebende Gasmasse gleiche Temperatur hatten; aber ich meine, daß es

vollkommenen Wärme-Ausgleichs für den molekularen Überdruck, der auf eine Platte von der Temperatur θ_1 ausgeübt wird, welche einerseits einer gleichtemperierten Wand, andererseits einer Wand von der Temperatur θ_2 gegenübersteht, die Knudsen'sche Formel:

$$P = \frac{p}{2}\left[\sqrt{\frac{\theta_1}{\theta_2}} - 1\right] \tag{18}$$

worin p den im gleichtemperierten Raum gemessenen Gasdruck bezeichnet.

Wird dagegen wie in dem Vorhergegangenen die Hypothese (A) angenommen, so erscheint diese Formel nur als Näherungswert. Der Überdruck P ergibt sich nämlich wie in jenem Falle zu

$$P = \frac{m}{3}(n_1 c_1^2 + n_2' c_2^2 - N C_2^2),$$

nur daß jetzt die Geschwindigkeiten c_1, c_2 nicht mit den Werten C_1, C_2 identisch sind, welche den Wandtemperaturen entsprechen, sondern mit diesen durch die Gleichung verknüpft sind

$$c_1^2 - c_2^2 = a(c_1^2 - C_2^2) = a(C_1^2 - c_2^2),$$

aus welchen folgt

$$c_1 = C_2\left[1 + \frac{1}{2-a}\,\frac{C_1^2 - C_2^2}{C_2^2}\right]^{1/2}$$

$$c_2 = C_2\left[1 + \frac{1-a}{2-a}\,\frac{C_1^2 - C_2^2}{C_2^2}\right]^{1/2}.$$

Nun muß die Stoßzahl überall gleich sein, also

$$n_1 c_1 = n_2' c_2 = \tfrac{1}{2} N C_2,$$

somit wird

$$P = \frac{N m c^2}{3}\left[\frac{c_1 + c_2}{2} - C_2\right],$$

außerdem noch darauf ankommt, daß die Dimensionen dieses Gasraumes klein seien im Verhältnis zur mittleren Weglänge. Sonst noch die Polemik über Strenge und Stichhältigkeit einiger Beweisführungen Knudsen's fortzusetzen, ist wohl überflüssig, da die Sache schon genügend klargelegt sein dürfte.

was durch Einsetzen der obigen Werte und Reihenentwicklung übergeht in:

$$(19)\quad P = \frac{p}{2}\left[\frac{C_1^2 - C_2^2}{2C_2^2} - \frac{1}{8} + \frac{1+(1-a)^2}{(2-a)^2}\left(\frac{C_1^2 - C_2^2}{C_2^2}\right)^2\right] =$$

$$= \frac{p}{2}\left[\sqrt{\frac{\theta_1}{\theta_2}} - 1 + \frac{1-a}{4(2-a)^2}\left(\frac{\theta_1}{\theta_2} - 1\right)^2\right].$$

Es würde also die Formel (18) nur in dem Falle genau gelten, wenn der Ausgleichs-Koeffizient $a = 1$ ist, sonst ist eine Abweichung vorhanden, welche den Bruchteil

$$\frac{1}{2}\,\frac{1-a}{(2-a)^2}\left[\frac{\theta_1}{\theta_2} - 1\right]$$

des Normalwertes beträgt.

Knudsen behauptet in seiner Arbeit (a. a. O), daß die Formel (18) genau richtig sei und führt als experimentelle Belege zwei mit Platinplatten in atmosphärischer Luft ausgeführte Messungen, S. 825 und 826, an, wobei der Temperaturunterschied $\theta_1 - \theta_2$ bis auf 340° stieg, und eine Messungsreihe in Quecksilberdampf S. 838, wo diese Größe den Wert 589° erreichte, ohne daß merkliche Abweichungen zu konstatieren waren.

Mit der Ausgleichs-Hypothese ist dies nur vereinbar, wenn der Koeffizient a in diesen Fällen nahe gleich Eins ist. Nun ist derselbe aber für Wasserstoff sicher bedeutend kleiner, in der Tat weist die Messungsreihe Knudsen's, a. a. O., S. 831, schon bei $\theta_1 - \theta_2 = 71^0$ eine positive Abweichung von fast 5 Prozent auf, was mit obiger Formel (19) für einen Wert $a = \frac{1}{3}$ stimmen würde.

Ist aber der Ausgleichs-Koeffizient von der Temperatur abhängig oder ist er für die beiden Oberflächen verschieden, so kommt noch eine weitere Komplikation hinzu. Werden dann die Werte von a, welche für die Platten von der Temperatur θ_1 und θ_2 gelten, mit a_1 und a_2 bezeichnet, so ändert sich obige Berechnung in der Art, daß nun

$$c_1^2 - c_2^2 = a_2\,(c_1^2 - C_2^2) = a_1\,(C_1^2 - c_2^2)$$

gilt, und schließlich erhält man

$$(20) \qquad P = \frac{p}{2}\left[1 + \frac{a_1 - a_2}{a_1 + a_2 - a_1 a_2}\right] \cdot \left[\sqrt{\frac{\theta_1}{\theta_2}} - 1 + \frac{a_2(2 - a_1 - a_2)}{4(2 - a_2)(a_1 + a_2 - a_1 a_2)}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_2}\right)^2\right].$$

Somit sehen wir, daß in diesem Falle selbst für geringe Temperaturdifferenzen noch ein von der Art der Oberfläche abhängiger Proportionalitäts-Faktor auftritt, daß somit das Knudsen'sche Manometer keine absoluten Werte liefert.

Denselben Proportionalitätsfaktor

$$1 + \frac{f_1 - f_2}{f_1 + f_2 - f_1 f_2}$$

ergibt übrigens auch die Maxwell'sche Annahme (B) bei Voraussetzung eines Unterschiedes der beiden Werte von f, nur fällt in diesem Falle das bei größeren Temperaturdifferenzen auftretende Korrektionsglied fort.

Zum Schlusse sei nur noch bemerkt, daß durch obige Kritik der Theorie Knudsen's durchaus nicht der Schein eines abfälligen Urteils über dessen Untersuchungen erweckt werden soll. Im Gegenteil, der Wert derselben, welcher in der experimentellen Präzision jener Arbeiten und der Anregung zu weiteren Forschungen in diesem Gebiet besteht, muß rückhaltlos anerkannt werden.

Zusammenfassung.

Im ganzen möchte ich somit unsere Kenntnisse dieser Phänomene, soweit sie derzeit gesichert zu sein scheinen, folgendermaßen kurz zusammenfassen:

1) Der Wärmeleitungs-Koeffizient idealer Gase ist vom Druck unabhängig. Den absoluten Wert desselben kann die kinetische Theorie nur der Größenordnung nach berechnen, solange das Kraftwirkungsgesetz und der Molekularbau unbekannt sind. Die Veränderung des Wärmeüberganges bei Verdünnung des Gases wird formell durch die Temperatursprung-Theorie durchaus befriedigend dargestellt.

2) Eine quantitativ genaue Theorie der Wärmeübertragung bei sehr niedrigen Drucken läßt sich derzeit nur für einatomige Gase entwickeln. Zufolge derselben ist die pro Flächeneinheit und Tem-

peraturgrad zwischen ebenen Platten übertragene Wärme im Falle vollständigen Wärme-Ausgleichs durch den aus meiner Temperatursprung-Theorie folgenden und von Knudsen direkt abgeleiteten Ausdruck gegeben:

$$\varepsilon = \tfrac{4}{3}\frac{\varrho c s}{\sqrt{6\pi}}.$$

3) Knudsen's Theorie für mehratomige Gase ist unhaltbar, ebenso wie dessen Theorie der Wärmeleitung bei höherem Druck.

4) Knudsen's Versuche bestätigen mit großer Präzision die schon lange vorausgesehene, aber bisher nur mangelhaft erwiesene Proportionalität der übertragenen Wärmemenge mit dem Druck (bei großer Verdünnung).

5) Um der Unvollkommenheit des Wärmeausgleichs zwischen einer festen Wand und den darauf prallenden Molekülen Rechnung zu tragen, waren von mir zwei Alternativhypothesen (A) und (B) aufgestellt, deren erstere, mit Knudsen's Annahme identische, durch dessen Versuche bestätigt zu sein scheint.

6) Die zwischen parallelen Platten übertragene Wärmemenge beträgt (zufolge beider Hypothesen): $\frac{a\varepsilon}{2-a}$; die von einem kleinen, allseits konkaven Körper abgegebene: $a\varepsilon$, die zwischen koaxialen Zylinderflächen übertragene (gemäß A):

$$\frac{a\varepsilon}{1+\frac{r}{R}(1-a)}.$$

7) Daß der Wärmeausgleich besonders unvollständig im Wasserstoff ist, hat sich schon in meinen Versuchen herausgestellt, dasselbe zeigen die Versuche von Soddy und Berry und von Knudsen. Es scheint sich die theoretische Regel annähernd zu bestätigen, daß der Wärmeausgleich (gegen Platin) desto unvollkommener ist, je kleiner das Molekulargewicht und je komplizierter der Bau des Moleküls ist.

Der Wärmeausgleich hängt auch von der Natur des festen Körpers ab, wie insbesondere die von Knudsen beobachtete Vergrößerung desselben infolge Bedeckung der Platinoberfläche mit Platinschwarz beweist. Die von letzterem angegebenen Absolutwerte von a sind jedoch nicht begründet.

8) Auch die bei Temperaturunterschieden in verdünnten Gasen auftretenden Druckkräfte (Radiometer, Knudsen's Manometer) hängen vom Ausgleichs-Koeffizienten ab. Hat derselbe nämlich an den das Gas begrenzenden festen Wänden ungleiche Werte, so gibt das Knudsen'sche Manometer keine absoluten Werte an. Auch bedarf die Knudsen'sche Formel einer Korrektion im Falle größerer Temperaturunterschiede.

Lemberg, Juni 1911.

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.
SÉRIE *A*: SCIENCES MATHÉMATIQUES.
DERNIERS MÉMOIRES PARUS.

(Les titres des Mémoires sont donnés en abrégé).

J. Hetper. Einfluß d. Chamäleons auf org. Körper	Nov. 1910
J. Salibill. Wirkung d. Lichtes auf d. Bromierung	Nov. 1910
J. Niedźwiedzki. Jüngere Tertiärbildungen in der nördl. Bukowina	Déc. 1910
T. Wiśniowski. Kohlenformation der Gegend von Krakau . . .	Déc. 1910
S. Pawłowski. Temperatur fließender Gewässer Galiziens	Déc. 1910
W. Sierpiński. Théorie des fonctions discontinues	Déc. 1910
A. Rosenblatt. Gestalten der algebraischen Kurven 6. Ordnung .	Déc. 1910
K. Żorawski. Stationäre Bewegungen kontinuierlicher Medien . .	Janv. 1911
J. Stock. Bewegung einer Kugel in einem zähen Medium	Janv. 1911
M. Smoluchowski. Wechselwirkung v. Kugeln in zäher Flüssigkeit	Janv. 1911
W. Rybczyński. Flüssige Kugel in einem zähen Medium	Janv. 1911
St. Kozłowski. Spektrokolor. Bestimmung d. Indikans im Harn .	Janv. 1911
J. Nowak. Kalkalpen in Salzburg und Salzkammergut	Févr. 1911
W. Sierpiński. Algorithme pour développer les nombres réels . .	Févr. 1911
St. Kreutz. Piezo-optisches Verhalten von Salmiak	Févr. 1911
H. Merczyng. Elektrische Dispersion von Wasser und Äthylalkohol	Févr. 1911
L. Natanson. Statistical Theory of Radiation	Mars 1911
W. Sierpiński. Séries non absolument convergentes	Mars 1911
W. Rogala. Oberkretazische Bildungen in Podolien. I	Mars 1911
K. Żorawski. Eigenschaften d. Bewegung kontinuierlicher Medien .	Mars 1911
L. Lichtenstein. Untersuchungen über Randwertaufgaben	Avril 1911
L. Marchlewski, J. Robel. On phylloporphyrine	Avril 1911
L. Birkenmajer. Flores Almagesti. G. Bianchini's	Avril 1911
M. Limanowski. Le grand pli couché des Montagnes Rouges . .	Avril 1911
A. Rosenblatt. Abwickelbare algebraische Flächen	Avril 1911
C. Zakrzewski. Optische Eigenschaften der Metalle. II.	Mai 1911
K. Adwentowski, E. Drozdowski. Siliciummethan bei niedr. Temp.	Mai 1911
L. Leyko, L. Marchlewski. On haemopyrroline	Mai 1911
W. Sierpiński. Théorème sur les fonctions semi-continues . . .	Mai 1911
L. Kranze. Jodderivate einiger Alkaloide	Juin 1911
J. Buraczewski, L. Krauze, A. Krzemecki. Über Diastase . .	Juin 1911
J. Puzyna. Systeme von Kurven	Juin 1911
Z. Klemensiewicz. Bildung positiver Ionen	Juin 1911
J. Buraczewski, L. Krauze. Oxyprotsulfonsäure	Juin 1911
M. Smoluchowski. Wärmeleitung in verdünnten Gasen	Juin 1911

Avis.

Les livraisons du «Bulletin International» se vendent séparément. — Adresser les demandes à la Librairie «Spółka Wydawnicza Polska», Rynek Gł., Cracovie (Autriche).